

POLIMERIZACIÓN EN EMULSION DE ESTIRENO: RE-EXAMINACIÓN DE LA CINÉTICA MEDIANTE AF⁴ Y CALORIMETRÍA

S. Carro Sánchez, J. Herrera Ordóñez*.

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. C.P. 25253, México. carross@posgrado.ciqa.mx, jordonez@ciqa.mx

Resumen: Se estudió la polimerización en emulsión de estireno a 50 °C utilizando diferentes concentraciones de emulsificante, iniciador y monómero. El monitoreo de la velocidad de polimerización (R_p) se llevó a cabo mediante calorimetría y gravimetría encontrando la presencia de un mínimo, el cual parece ser generado por coagulación de partículas. La evolución del número de partículas (N) así como la distribución de tamaño de partícula (DTP) fueron estudiadas mediante dispersión de luz dinámica y AF⁴. Mediante ésta última técnica se encontraron DTPs bimodales con una población de partículas de tamaño menor a 20 nm de diámetro que corresponde a partículas recién formadas y que hasta donde se sabe, no se habían detectado por otras técnicas. Estos resultados sugieren que sí existe coagulación de partículas precursoras (recién formadas) aunque no es tan vasta como para que desaparezca esta población durante la etapa de nucleación, como lo establece la teoría de nucleación coagulativa. En cuanto a la evolución de N , mediante AF⁴ ésta parece presentar el comportamiento clásico en contraste con resultados recientes reportados en la literatura. En este trabajo se discute el origen de esta diferencia.

Introducción: A pesar de la gran cantidad de estudios realizados con respecto a la polimerización en emulsión aún existen aspectos de su cinética que no son del todo comprendidos, particularmente en lo que respecta al mecanismo de formación de partículas (nucleación). El debate se ha enfocado en determinar si las partículas precursoras (recién formadas) son coloidalmente estables o no, o bien hasta que grado coalescen¹. Este debate se ha ampliado por el hecho de que se ha observado que tanto el número de partículas (N , determinaciones realizadas por medio de fraccionamiento hidrodinámico en capilar, CHDF) como la rapidez de polimerización (R_p ; obtenida por calorimetría.) se incrementan durante el intervalo II², contrariamente a la descripción “clásica”. Sin embargo, los autores han reportado^{3,4} para un par de polimerizaciones bajo condiciones típicas, que N (determinado mediante la técnica de fraccionamiento por flujo bajo un campo de flujo asimétrico, AF⁴) permanece constante durante dicho intervalo aún cuando se incrementa la R_p . Se infiere que el aparente incremento de N se debe a que CHDF no es capaz de detectar partículas con diámetros menores a 15 nm. Esto tiene como consecuencia que las partículas pequeñas no son detectadas hasta que crecen lo suficiente, dando así un aumento artificial en N . Así mismo, mientras que mediante CHDF se obtienen distribuciones de tamaños de partículas (DTPs) monomodales, AF⁴ muestra DTPs bimodales donde uno de los picos corresponde precisamente a las partículas cuyo tamaño se encuentra fuera de los límites de resolución de CHDF. Los resultados encontrados mediante AF⁴ tienen una implicación importante en el mecanismo de nucleación, pues la presencia de DTPs bimodales indica que la coagulación de las partículas precursoras no es tan significativa como debería esperarse de acuerdo al mecanismo coagulativo.

En el presente trabajo se estudian los aspectos mencionados anteriormente bajo diferentes condiciones de polimerización con la finalidad de verificar si las conclusiones anteriores son de carácter general o solo son aplicables a condiciones particulares. En este contexto se discute también el efecto de las condiciones de reacción en la DTP final.

Parte experimental: Se realizaron polimerizaciones en emulsión de manera convencional a 50 ° C, por lotes, utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS, Fluka, ≥99.0%) como emulsificante y Persulfato de Potasio (KPS, Aldrich) como iniciador. Se utilizó agua destilada desionizada para las polimerizaciones y como monómero, estireno destilado (Aldrich). Se realizaron diversos experimentos variando la concentración inicial de emulsificante, monómero e iniciador (S_0 , M_0 e I_0 , respectivamente). Las polimerizaciones se efectuaron en un reactor calorimétrico similar al desarrollado por Infante y col.⁵

Las mediciones de tamaño de partícula se llevaron a cabo en un equipo HRFFF 10.000 AF⁴ (Asymmetric Flow-Field Flow Fractionation) de Postnova Analytics® con detector UV (Ultravioleta). Para mayores detalles de la técnica AF⁴ ver referencia 6.

Las determinaciones de dispersión de luz dinámica (DLS) en “batch” se realizaron en un equipo Malven 4700, modelo 2213 equipado con láser de argón y longitud de onda 488 nm.

Resultados: Para el estudio del efecto S_0 se realizaron polimerizaciones empleando tres concentraciones de emulsificante (S_0 = 25, 12.5 y 6.25 g/L agua), manteniendo constante I_0 y M_0 (1.25 y 500 g/L de agua, respectivamente).

En la figura 1 se muestran las curvas de R_p , tanto de calorimetría como de gravimetría, para los diferentes valores de S_0 . Como puede observarse la R_p no presenta un periodo constante para ninguna de las polimerizaciones, no obstante, el efecto de S_0 es el esperado (a mayor S_0 mayor R_p). En la figura 2 se muestra la evolución de N , determinada tanto por DLS como por AF⁴. Nótese que mediante AF⁴, N permanece constante durante el intervalo II, en tanto que por DLS, N tiende a aumentar durante dicho intervalo para todas las polimerizaciones. Un aspecto interesante es que para la polimerización realizada con mayor cantidad de emulsificante (S_0 = 25.0 g/L) el valor de N llega a un máximo y luego disminuye por debajo del valor obtenido para S_0 =12.5 g/L. Este comportamiento de N podría deberse a la coagulación limitada de partículas. De acuerdo a Smoluchowski⁷ la velocidad de coagulación viene dada por:

$$-dN/dt = K_c N_0^2$$

donde N_0 es el número de partículas precursoras y K_c es el coeficiente de coagulación. De esta manera, al aumentar S_0 la probabilidad de coagulación es más alta, pues se tendrán más micelas y en consecuencia se formarán más partículas aumentando la probabilidad de colisión, y por lo tanto de coagulación limitada. Esta coagulación de partículas también se refleja en la R_p . Como se puede observar, las curvas de la R_p presentan un mínimo a tiempos cortos de reacción (indicados con flechas en la figura 1), el cual coincide con el momento en el cual se presenta la disminución de partículas.

Dicho mínimo es detectable tanto por calorimetría como por gravimetría. Así mismo, nótese que esta caída es más marcada para la polimerización en la cual la coagulación de partículas es más alta y se hace menos notoria conforme disminuye S_0 .

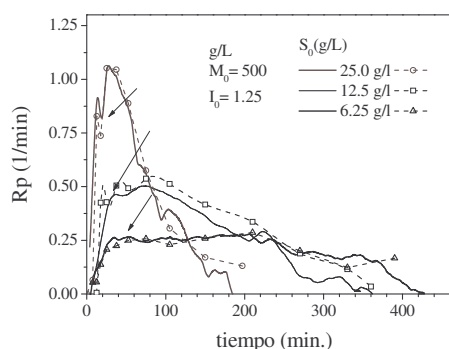


Figura 1. Comparación de la velocidad de polimerización (R_p) obtenida por gravimetría (símbolo-línea) y calorimetría (líneas continuas) para diferentes concentraciones iniciales de emulsificante (S_0). Las concentraciones iniciales de monómero (M_0) y de iniciador (I_0) se indican en la figura.

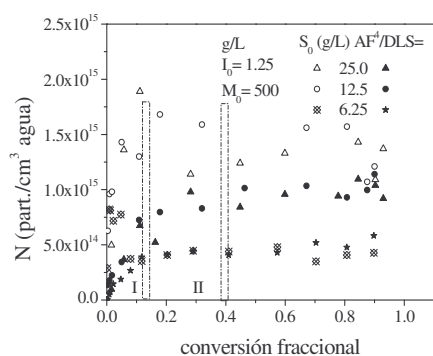


Figura 2. Comparación del número de partículas (N) obtenido mediante DLS (símbolos rellenos) y AF^4 para el efecto de S_0 . Las barras verticales indican el inicio y final de los intervalos I Y II. Las condiciones de reacción se indican en la figura.

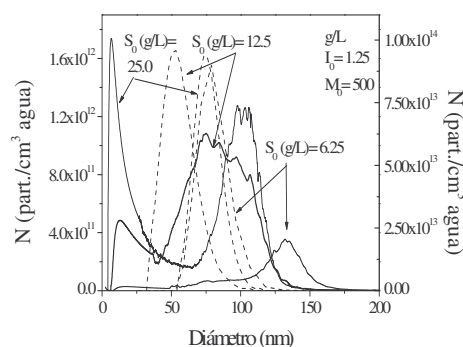


Figura 3. Comparación de la DTP obtenida mediante DLS (líneas discontinuas, eje derecho) y AF^4 (líneas continuas, eje izquierdo) para el efecto de S_0 . Las condiciones de reacción se indican en la figura.

El efecto de S_0 en la DTP final se muestra en la figura 3. Como puede observarse mediante AF^4 se obtienen DTPs bimodales donde uno de los picos corresponde a partículas de tamaño menor a 20 nm de diámetro. El origen de la DTP bimodal puede atribuirse a las diferencias en la velocidad de crecimiento de las partículas de diferentes tamaños⁸. Nótese que a pesar de que en la polimerización $S_0 = 25.0$ ocurrió coagulación limitada se presenta un pico de partículas pequeñas mayor (en las DTPs obtenidas mediante AF^4) debido a que la etapa de nucleación es más prolongada, por lo que se generaron más partículas pequeñas que permanecieron inactivas. Para las polimerizaciones $S_0 = 12.5$ y $S_0 = 6.25$, el pico de partículas pequeñas es menor puesto que el periodo de crecimiento (intervalo II) es más largo dando a las partículas pequeñas la oportunidad de crecer. Así mismo, obsérvese que las DTPs obtenidas mediante DLS no detectan la presencia de tal población. Esto explica porque el valor de N es menor que el encontrado mediante AF^4 , sobre todo para las polimerizaciones que presentan una población de partículas pequeñas mayor puesto que en DLS no contribuyen al valor total de N .

Para estudiar el efecto de la variación de la concentración inicial de monómero (M_0) se llevaron a cabo polimerizaciones a tres diferentes valores de M_0 (150, 500 y 1000 g/L de agua), manteniendo constantes las concentraciones de S_0 e I_0 (25.0 y 1.25 g/L de agua, respectivamente). Las curvas de R_p contra tiempo se muestran en la figura 4. Como se puede apreciar, al igual que para S_0 , todas las polimerizaciones no muestran un periodo constante de la R_p .

En la figura 5 se muestra la evolución de N (obtenida mediante AF^4) para el efecto de M_0 . Como puede observarse nuevamente, el valor de N , permanece constante durante el intervalo II. Nótese como la variación en M_0 exhibe una influencia inusual en el número de partículas,

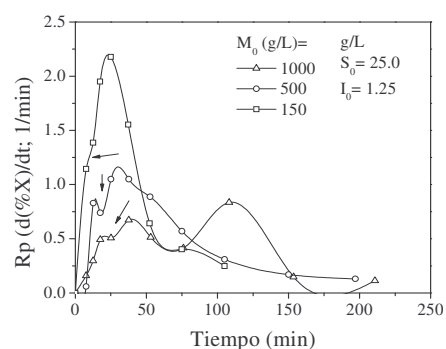


Figura 4. Comparación de la velocidad de polimerización (R_p) obtenida por gravimetría para diferentes concentraciones iniciales de monómero (M_0). Las condiciones de reacción se indican en la figura

esto es, N aumenta al aumentar M_0 . De acuerdo a Smith y Ewart⁹, S_0 e I_0 son los únicos parámetros que intervienen en la formación de partículas. De esta forma, se esperaría que al tener la misma concentración de S_0 e I_0 , N fuera el mismo para todas las polimerizaciones. Sin embargo, se han reportado en la literatura resultados que difieren de esta expectativa¹⁰, argumentando que existe formación de partículas durante el intervalo II por nucleación homogénea y por lo tanto el periodo de nucleación se extiende al aumentar M_0 dando lugar a un mayor valor de N . Este comportamiento (el

incremento de N en el tiempo) coincide con el obtenido en el presente trabajo mediante DLS¹¹. Sin embargo, como se ha demostrado anteriormente^{3,4} este incremento es aparente. Los resultados de AF⁴ indican que N permanece fijo al terminar el intervalo I, descartando la posibilidad de que un aumento en M_0 incremente el número de partículas por otro mecanismo de nucleación que no sea el micelar. Una probable causa de la dependencia de N en M_0 es que se presente coagulación ortocinética (coagulación inducida por esfuerzos de corte)¹². Considerando que la coagulación es directamente proporcional a la rapidez de corte que a su vez tiene una relación inversa con la viscosidad¹³ y

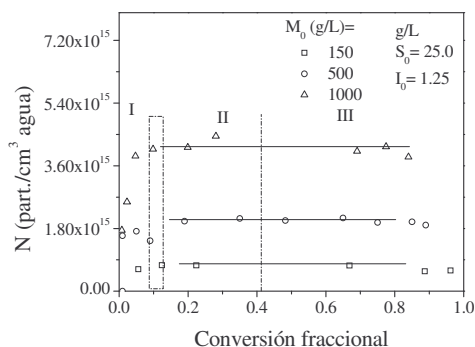


Figura 5. Número de partículas obtenido mediante AF⁴ para el efecto de M_0 . Las líneas verticales indican el inicio y final de los intervalos I y II. Las condiciones de reacción se indican en la figura

teniendo en cuenta que la viscosidad se incrementa con la fracción de fase dispersa¹² es razonable suponer que ocurre mayor coagulación cuanto menor es M_0 . Como se puede observar en la figura 4, también se tiene la presencia de mínimos siendo más notorio para $M_0=500$ g/L agua, lo cual es consistente con la explicación anterior. El que la polimerización con menor contenido de sólidos no presente un mínimo puede deberse a que existe una compensación en el valor de la R_p por un aumento en el número promedio de radicales dentro de las partículas al tener un tamaño mayor generado por coagulación.

Al igual que para el efecto de S_0 , mediante AF⁴ se obtienen DTPs bimodales¹¹, donde el pico de partículas pequeñas es mayor para la polimerización realizada a mayor valor de M_0 , estos resultados parecen indicar que efectivamente se tiene una menor coagulación conforme aumenta M_0 .

Para el estudio de el efecto de la concentración de iniciador se varió I_0 (2.50 y 1.25 g/L) mientras que M_0 y S_0 permanecieron constantes (500 y 25.0 g/L). En la figura 6 se muestra la evolución de la R_p y de N para dichas polimerizaciones. De acuerdo al comportamiento convencional se esperaría que a mayor I_0 se tuviera un valor de R_p mayor para determinado tiempo, pues se tiene una mayor generación de radicales

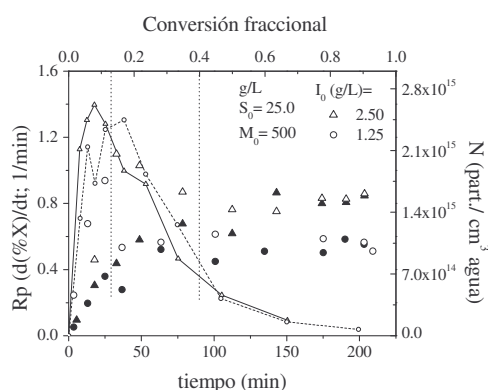


Figura 6. Comparación de la R_p (ejes inferior e izquierdo) y el número de partículas (N , ejes superior y derecho) obtenido mediante DLS (símbolos rellenos) y AF⁴. Las líneas verticales indican el inicio y fin del intervalo II.

que pueden formar partículas. Sin embargo, como puede notarse, la polimerización realizada con $I_0 = 2.5$ g/L es solo ligeramente más rápida. Nótese que el efecto de I_0 en N es el esperado, al menos durante los intervalos I y II, es decir, a mayor valor de I_0 mayor valor de N . Como puede observarse, la evolución de N mediante AF^4 para $I_0 = 2.50$ presenta una disminución de N durante el intervalo II, en lugar de permanecer constante. Esta evolución inesperada de N puede deberse a que una mayor concentración de sales (mayor I_0) aumenta la fuerza iónica del medio lo que favorece la coagulación limitada de partículas (aumenta el valor de Kc). Esta disminución en N puede explicar porque la R_p para $I_0 = 2.50$ es muy semejante a la correspondiente a $I_0 = 1.25$, pues la R_p es proporcional a N .

Conclusiones: Se estudió experimentalmente el efecto de las concentraciones iniciales de tensoactivo, monómero e iniciador en la evolución de la R_p , la DTP y N . Los resultados obtenidos indican que las observaciones reportadas por los autores⁴ para una polimerización en emulsión de estireno parecen tener carácter general. Mediante AF^4 se encontraron DTPs bimodales, donde uno de los picos corresponde a partículas precursoras, indicando que éstas no son tan inestables como para desaparecer totalmente. No obstante, se encontraron mínimos en la R_p que sugieren que la coagulación de partículas no puede ser totalmente descartada. Dichas caídas son más notorias cuando se favorecen las condiciones de coagulación, esto es, cuando se genera un mayor número de partículas, se aumenta la fuerza iónica o bien ambas. Así mismo se tiene la presencia de coagulación ortocinética, donde la viscosidad del medio juega un papel importante. Por lo tanto, la estabilidad de las partículas parece estar en un nivel intermedio entre lo que predicen los modelos basados en la teoría de nucleación coagulativa y los que consideran que las partículas primarias son coloidalmente estables.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) el financiamiento del proyecto No. J38778-U así como la beca doctoral para S. Carro.

Bibliografía.

1. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R.; Carro, S. *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Reviews.* **2004**, 44(3), 207.
2. Varela de la Rosa, L.; Sudol, L.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; *J. Polym. Sci. Part-A.*, **1996**, 34, 461.
3. Carro, S.; Herrera Ordóñez, J.; en Memorias del XVII Congreso Nacional de la SPM, **2005**.
4. Carro, S.; Herrera Ordóñez, J.; *Macromolecular Rapid Communications*; **2006**; 27, 274.
5. Infante, J. R.; Villareal, L. A.; Cisneros, A.; Peralta, R. D.; Lopez, R. G.; Treviño, M. E.; Wisniak, J. *J. Applied Polym. Sci.*, **1996**, 62, 2311.
6. Carro, S.; Herrera-Ordóñez, J. en *Memorias del XVII congreso SPM.* **2004**
7. von Smoluchowski, M. *Z. Phys. Chem.*, **1917**, 92, 129.
8. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* **2000**, 38, 2219.
9. Smith, W.V.; Ewart, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3695-3702.
10. Varela de la Rosa, L.; Sudol, L.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; *J. Polym. Sci. Part-A.*, **1999**, 37, 4073.
11. Carro Sánchez, S.; Tesis doctoral: CIQA, **2006**.
12. Hiemenz P.C.; Rajagopalan R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, **1997**. Dekker Inc. New York.
13. Bird R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.; *Fenómenos de transporte*, **1998**, Ed. Reverté.